

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-242111

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl.

G02B 5/20  
C09D163/00  
G02F 1/1335

(21)Application number : 10-045818

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1998

(72)Inventor : IKUTA YORISUKE  
EHATA KENICHI**(54) COMPOSITION FOR COLOR FILTERS PROTECTIVE FILM, SUBSTRATE WITH COLOR FILTER, ITS PRODUCTION AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compsn. for color filter protective films which is good in flatness and tight adhesive property, facilitates the liquid management of the compsn. for the protective films and is easy to handle.

SOLUTION: Water of 0.3 to 5 pts.wt. in outer percentage is added to 100 pts.wt. compsn. which contains (A) a photopolymerizable (meth)acrylate monomer, oligomer, (B) a non-acrylic epoxy group-contg. resin, (C) a silane coupling agent and (D) water, is formulated to (A)/(B)=50/50 to 95/5 by weight and from which a solvent and water is removed. Further preferably, an epoxy hardener is added at 3 to 90 to 100 non-acrylic epoxy group-contg. resin by weight.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-242111

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20 1 0 1
C 0 9 D 163/00		C 0 9 D 163/00
G 0 2 F 1/1335	5 0 5	G 0 2 F 1/1335 5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-45818

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月26日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 生田 順亮

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 江畑 研一

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 カラーフィルタ保護膜用組成物、カラーフィルタ付き基板、その製法及び液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 平坦性、密着性が良く、保護膜用組成物の液管理が容易で取扱がしやすいカラーフィルタ保護膜用組成物を得る。

【解決手段】 (A) 光重合性多官能 (メタ) アクリレートモノマー、オリゴマー、(B) 非アクリル性エポキシ基含有樹脂、(C) シランカップリング剤及び (D) 水を含み、重量比率で (A) / (B) = 50 / 50 ~ 95 / 5 とし、溶剤及び水を除いた組成物 100 重量部に対して外量で 0.3 ~ 5 重量部の水を添加する。

## 【特許請求の範囲】

・【請求項 1】 以下のような成分 (A)、(B)、(C)、(D) を含み、主成分 (A) 及び (B) の重量比率が  $(A)/(B) = 50/50 \sim 95/5$  であり、溶剤及び水を除いた組成物 100 重量部に対して外量で 0.3~5 重量部の水を添加したことを特徴とするカラーフィルタ保護膜用組成物。

(A) 光重合性多官能 (メタ) アクリレートモノマー及び/又はオリゴマー

(B) 非アクリル性エポキシ基含有樹脂

(C) シランカップリング剤

(D) 水

【請求項 2】 さらにエポキシ硬化剤を、重量比で非アクリル性エポキシ基含有樹脂 100 に対して 3~90 添加する請求項 1 記載のカラーフィルタ保護膜用組成物。

【請求項 3】 基板と、該基板上に形成された着色層と、その上に形成された保護膜とを有するカラーフィルタ付き基板において、保護膜が請求項 1 又は 2 記載のカラーフィルタ保護膜用組成物を硬化せしめたものであることを特徴とするカラーフィルタ付き基板。

【請求項 4】 基板上に着色層を形成し、その上に保護膜を形成するカラーフィルタ付き基板の製法において、請求項 1 又は 2 記載のカラーフィルタ保護膜用組成物を着色層上に供給した後、光照射し、次いで加熱することによりカラーフィルタ保護膜用組成物を硬化させることを特徴とするカラーフィルタ付き基板の製法。

【請求項 5】 請求項 3 記載のカラーフィルタ付き基板又は請求項 4 記載のカラーフィルタ付き基板の製法に製造されたカラーフィルタ付き基板を、液晶表示素子を構成する少なくとも一方の基板として用いたことを特徴とする液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カラーフィルタ保護膜用組成物、カラーフィルタ付き基板、その製法及び液晶表示素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 液晶表示素子等の受光型表示素子はその薄さ、軽さ、低消費電力などの特徴から従来表示装置の主流を占めてきた CRT (陰極線管) に替わりうるものとして近年目覚ましい発展を示している。この表示素子をカラー化し、より CRT に近い表示性能を得るために、欠くことができないものがカラーフィルタであり、これまでに様々な材料や方式が提案されてきている。

【0003】 例えば、色素を感光性樹脂の中に予め分散させてフォトリソグラフィ法によりパターンニングしていく、いわゆる顔料分散法、無機あるいは有機の顔料や染料を用いてスクリーン、オフセット、グラビア印刷等により基板上に直接パターンを形成する印刷法、電着法等である。

【0004】 しかし、これらのカラーフィルタ付き基板では、通常各色内で厚みむら及び各色間での膜厚段差を生じる (通常  $0.1 \mu\text{m}$  以上) という問題点がある。このような厚みむら及び色間段差は、このようなカラーフィルタ付き基板を液晶表示素子の一方の電極基板として用いたとき、十分なコントラスト比や階調がとれない等の問題を引き起こしやすい。

【0005】 特に近年では、複数ライン同時選択駆動法を用いた STN 型液晶表示素子や IPS 型液晶表示素子等の液晶表示素子の高速応答化が進んでおり、従来より増してこの厚みむら及び色間段差を低減する要求が高まってきている。特に、色間段差については  $0.05 \mu\text{m}$  以下、よりこのましくは  $0.02 \mu\text{m}$  以下が要求されてきている。

【0006】 かかるカラーフィルタにおいては、着色層保護等を目的として着色層の上に透明な保護膜を形成することが多い。このような保護膜は、同時に着色層の平坦化の機能も有する。従って、保護膜として平坦化機能の高いものを用いることは重要である。保護膜として求められる性能としては、他に、その上に形成される透明電極 (ITO 等) との密着性、エッチングによるパターンニング性、適当な硬度、ガラスとの密着性、液晶表示素子に用いるシール剤との密着性等がある。

【0007】 このようなカラーフィルタ用の保護膜には、いくつかの材料が提案されており、大別して、エポキシ系、アクリル系、ポリイミド・ポリアミド系、シリコン系等が例示される。

【0008】 アクリル系としては、特開昭 61-17124 号公報、特開昭 61-141401 号公報、特開昭 62-89022 号公報等に記載があるが、一般に、平坦性、耐熱性には優れるものの、ガラス基板との密着性、透明電極との密着性が不足し、耐溶剤性も不十分になりやすい等の欠点を有していた。また、エポキシ系としては、例えば特開平 7-188392 公報や特開平 7-188383 後方等に記載があるが、ガラス基板との密着性、透明電極との密着性は優れるものの、平坦性、耐熱性に欠けやすいという問題があった。

【0009】 そこで本発明者らは、特開平 6-294907 においてエポキシとアクリルを混合した系、すなわち (A) 光重合多官能 (メタ) アクリレートモノマー及び/又はオリゴマー、(B) 非アクリル性エポキシ基含有樹脂、(C) 光重合開始剤、(D) エポキシ硬化剤から成る保護膜組成物を提案した。本組成物によれば、両者の長所を兼ね備えた特性を有した保護膜、すなわちアクリル系の持つ優れた平坦性と耐熱性を有しかつエポキシ系の持つ優れた耐熱性・基板との密着力を有する保護膜を得ることができる。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら前記のエポキシ及びアクリル混合系は、それぞれの樹脂が持つ長

所を同時に発揮させるための混合比率が狭く、特に平坦性と基板との密着性の両者について、必ずしも十分な特性が得られなかった。具体的には、特に平坦性に効果のあるアクリル成分の比率を増すと、基板との密着力や透明電極との密着性が劣り、また一方基板との密着性に効果的なエポキシ成分の比率を増すと、平坦性が失われやすいという問題があった。

【0011】さらにこの問題を解決すべく、特開平6-294907においては、前記(A)から(D)の4成分に加えて(E)シランカップリング剤を添加することにより、基板との密着性を失うことなく、アクリル成分の比率を高めることができるとも提案している。しかし、それでも顔料分散法により作製されたカラーフィルタ上に保護膜を形成した場合の表面の凹凸は、0.03~0.10μmであり、高速応答化や多階調化が進んでいる最近の液晶表示素子では不十分になり始めている。

【0012】このため、平坦性が良く、密着性も良く、保護膜用組成物の液管理が容易で取扱がしやすい、保護膜用組成物が望まれていた。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、保護膜を特定の組成物を硬化せしめたものとするることにより、上記課題の解決に極めて有効であることを見出した。

【0014】すなわち、本発明は、以下のような成分

(A)、(B)、(C)、(D)を含み、主成分(A)及び(B)の重量比率が(A)/(B)=50/50~95/5であり、溶剤及び水を除いた組成物100重量部に対して外量で0.3~5重量部の水を添加したことを特徴とするカラーフィルタ保護膜用組成物を提供する。

(A) 光重合性多官能(メタ)アクリレートモノマー及び/又はオリゴマー

(B) 非アクリル性エポキシ基含有樹脂

(C) シランカップリング剤

(D) 水

【0015】また、それにさらにエポキシ硬化剤を、重量比で非アクリル性エポキシ基含有樹脂100に対して3~90添加するカラーフィルタ保護膜用組成物を提供する。

【0016】また、基板と、該基板上に形成された着色層と、その上に形成された保護膜とを有するカラーフィルタ付き基板において、保護膜が前記のカラーフィルタ保護膜用組成物を硬化せしめたものであることを特徴とするカラーフィルタ付き基板を提供する。

【0017】また、基板上に着色層を形成し、その上に保護膜を形成するカラーフィルタ付き基板の製法において、前記のカラーフィルタ保護膜用組成物を着色層上に供給した後、光照射し、次いで加熱することによりカラーフィルタ保護膜用組成物を硬化させることを特徴とす

るカラーフィルタ付き基板の製法を提供する。

【0018】また、前記のカラーフィルタ付き基板又は前記のカラーフィルタ付き基板の製法に製造されたカラーフィルタ付き基板を、液晶表示素子を構成する少なくとも一方の基板として用いたことを特徴とする液晶表示素子を提供する。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明のカラーフィルタ保護膜用組成物は、以下の成分(A)、(B)、(C)、(D)を含む。

(A) 光重合性多官能(メタ)アクリレートモノマー及び/又はオリゴマー

(B) 非アクリル性エポキシ基含有樹脂

(C) シランカップリング剤

(D) 水

なお、この樹脂成分である(A)及び(B)の重量比率は、(A)/(B)=50/50~95/5とされる。

【0020】本発明における成分(A)の光重合性多官能(メタ)アクリレートとは、紫外線、可視光等の光の照射によって重合もしくは架橋可能な感光基であるアクリロイル基、メタクリロイル基等の炭素-炭素不飽和結合を末端もしくは側鎖に複数持つモノマーもしくはオリゴマーである。分子量は、100~1000程度のものが好ましい。

【0021】多官能(メタ)アクリレートモノマーの具体例は、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が例示される。またオリゴマーはこれらのモノマーを単独成分として、もしくは共重合成分として含むものであればよい。

【0022】成分(B)の非アクリル性エポキシ基含有樹脂としては、光重合性を示すアクリル基を有しないエポキシ基含有樹脂が使用される。具体的には、脂環式エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、エポキシ変性シリコン樹脂、エポキシ変性メラミン樹脂、エポキシ変性メラミン樹脂、エポキシ変性ウレタン樹脂等がある。

【0023】この成分(B)の樹脂の非アクリル性と、光重合性を持つ(メタ)アクリレート基を実質的に

有さないものであることを意味する。すなわち、この非  
 アクリル性エポキシ基含有樹脂は実質的には光硬化性が  
 ない。これらのなかでは、耐光性及び透明性の点から特  
 に脂環式エポキシ樹脂が好ましい。

【0024】この(A)成分である光重合性多官能(メ  
 タ)アクリレートモノマー及び/又はオリゴマーと、

(B)成分である非アクリル性エポキシ基含有樹脂との  
 互いの配合割合は、重量比で(A)50~95重量部、

(B)5~50重量部の範囲内とされる。(A)成分の  
 配合割合が高過ぎると、平坦性は良好であるものの基板  
 との密着性が低下しやすくなり、また(A)成分の配合  
 割合が低過ぎると、平坦性が損なわれやすい。より好ま  
 しくは、(A)60~80重量部、(B)20~40重  
 量部の範囲内とされる。

【0025】成分(C)のシランカップリング剤として  
 は、以下のものが例示される。γ-グリシドキシプロピ  
 ルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシクロ  
 ヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-アミノプロ  
 ピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピル  
 トリメトキシシラン等である。前記シランカップリング  
 剤の添加量は、希釈する溶剤(後記する反応性希釈剤は  
 これに含めない。以下同じ。)及び成分(D)の水を除  
 いた組成物100重量部に対して内量で0.1~20重  
 量部、より好ましくは1~10重量部である。シランカ  
 ップリング剤を添加することにより、耐湿性が向上し、  
 特にガラスとの密着力が際立って向上する。

【0026】また、成分(D)の水は、シランカップリ  
 ング剤の加水分解反応を適宜に促進する成分であり、本  
 発明の保護膜用組成物の主成分で有る(A)と(B)の  
 樹脂による平坦性と密着性の両方を充分高めることが  
 できる。この水の添加量としては、希釈する溶剤及  
 びこの水を除いた組成物100重量部に対して外量で  
 0.3~5重量部、より好ましくは0.5~2重量部で  
 ある。特に、シランカップリング剤に対して等量で表  
 して0.5倍から1.5倍が好ましい。

【0027】水の添加量が上記範囲より少ないとシラン  
 カップリング剤の加水分解反応が十分に促進されないた  
 めに基板との密着力が不足しやすくなり、また上記範囲  
 より多いと保護膜組成物を溶解した液が白濁したり、調  
 合後の粘度上昇が激しくポットライフが短くなる場合が  
 ある。

【0028】本発明における保護膜組成物として、光重  
 合開始剤を添加することができる。この光重合開始剤と  
 しては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フ  
 ェニルプロパン-1-オン、ベンゾインイソブチルエー  
 テル、ベンゾフェノン、ピアセチル、ベンジル、ベンゾ  
 イル、ベンジルジメチルケタール、テトラメチルチウラ  
 ムスルフィド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、1-  
 ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-  
 (4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-

メチルプロパン-1-オン、チオキサントン、メチルチ  
 オキサントン、2-クロロチオキサントン等を用いるこ  
 とができる。

【0029】前記光重合開始剤の添加量は、希釈する溶  
 剤及び成分(D)の水を除いた組成物100重量部に対  
 して内量で0.1~20重量部である。また、光重合開  
 始剤ベンゾフェノンに対する4,4-ビス(ジエチルア  
 ミノ)ベンゾフェノン等のような適当な増感剤を加えて  
 もよい。

【0030】本発明における保護膜組成物として、さら  
 に成分(E)のエポキシ硬化剤を添加することができ  
 る。このエポキシ硬化剤としては、酸無水物系硬化剤や  
 芳香族ポリアミン系硬化剤、脂肪族ポリアミン系硬化  
 剤、環状脂肪族ポリアミン系硬化剤、ポリアミド系硬化  
 剤等を用いることができる。エポキシ硬化剤を添加する  
 ことにより、耐湿耐熱特性が他の組成の変動により不安  
 定になるのを抑えることができる。

【0031】前記エポキシ硬化剤の添加量は、エポキシ  
 樹脂100重量部に対して外量で好ましくは3重量部以  
 上90重量部以下、特に好ましくは70重量部以下であ  
 る。またエポキシ硬化剤として酸無水物系硬化剤を用い  
 た場合、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のルイス  
 塩基類を硬化促進剤としてさらに添加することもでき  
 る。

【0032】本発明における保護膜組成物として、さら  
 に成分(F)として反応性希釈剤を添加することもでき  
 る。反応性希釈剤としては、アクリル酸やメタクリル酸  
 等のアクリル系、脂環式エポキシ希釈剤(ダイセル化学  
 社製セロキサイド3000)等のエポキシ系、脂環式エ  
 ポキシ基を有する(メタ)アクリルモノマー(ダイセル  
 化学社製「CYCLOMER M-100」、「CYC  
 LOMERA-200」、「セロキサイド2000」  
 等)等のアクリルエポキシ系等が挙げられる。

【0033】また、本発明における保護膜組成物には、  
 必要に応じてさらに酸化防止剤、光安定剤、光重合禁止  
 剤、消泡剤、レベリング剤等の各種添加剤等を加えるこ  
 ともできる。

【0034】さらに、上記組成物には、硬化膜の硬度を  
 高くするためにシリカゾルやアルミナゾル等の無機物粒  
 子を、希釈する溶剤及び水を除いた組成物100重量部  
 に対して内量で0~30重量部、好ましくは1~10重  
 量部程度加えることができる。またこれらのゾルを添加  
 することにより、基板との密着助剤としてのシランカ  
 ップリング剤の効果を高めることもできる。

【0035】本発明の保護膜用組成物で形成されるカラ  
 ーフィルタ保護膜の厚みは、硬化後で1~100μm程  
 度とされる。これより薄いと平坦化性能が不足し、これ  
 より厚いと透明性が不足したりクラック等が生じやす  
 くなり強度低下の原因となるおそれがある。特に厚みを  
 1.3~20μm、さらには2~5μmとすることによ

り、十分な平坦性が得られることになり好ましい。

・【0036】この保護膜用組成物は、着色層を形成した基板の上に膜を形成するように供給される。この着色層を形成する方法としては、公知の顔料分散法、オフセット印刷法、電着法、染色法、インクジェット法等の方法が使用できる。このカラーフィルタのパターンにも特に限定されるものではなく、例えばストライプパターン、モザイクパターン、デルタパターン等のいずれでもよい。

【0037】また、この着色層のパターン間にブラックマトリックス等の光遮蔽パターンを形成してもよく、ブラックマトリックスの形成も金属クロム等の蒸着法その他、黒色感光性レジストをフォトリソグラフィ法でパターンニングしたものでもよい。この光遮蔽パターンは、着色層と同じ平面内、着色層と基板との間又は着色層上に設けられてもよい。

【0038】本発明では、このようにして着色層が形成された基板の上にこの保護膜用組成物を供給して成膜する。この成膜方法としては、通常のロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、スピンコーター等のコーターや各種印刷機による公知の薄膜の形成方法が使用できる。

【0039】この保護膜用組成物を供給する際には、流動性を向上するため、通常溶剤に希釈した溶液として用いる。溶剤としては、本発明の無機物質の粒子以外の各成分が可溶な一般の有機溶剤が使用できる。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の多価アルコール及びエーテル類の等の有機溶剤を用いることができる。

【0040】これらの溶剤は単独で用いても2種以上混合してもよい。有機溶剤溶液中の固形分濃度は、成膜方法にも依存するが、通常は20～80重量%とされればよい。この濃度は、成膜方法に応じて最適な濃度を実験的に定めればよいが、固形分濃度は高い方が平坦性は良好であるため、有機溶剤溶液中の固形分濃度は、成膜方法にも依存するが、通常は40～80重量%とされることが好ましい。

【0041】また、本発明に用いられる基板としては、特に限定されない。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ジアセテート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン等の有機シート、各種ガラス板等の透明基板が例示される。基板の厚みは、目的により選ばれ、特に限定されない。液晶表示素子用でガラス基板を用いる場合については、0.3～1.5mm程度が通常用いられる。

【0042】以下、顔料分散法を採用した場合につい

て、本発明にかかるカラーフィルタ付電極基板の製造方法について説明する。まずガラス、プラスチック等の透明基板にブラックマトリックスと呼ばれる遮光層を形成する。この遮光層はTFT型の液晶表示素子においてはトランジスタの特性の保持あるいはコントラスト比の低下防止のために設けられるもので、遮光性に優れた金属クロム薄膜やカーボンブラック薄膜あるいはグラファイトカーボンブラック薄膜等により形成されればよい。

【0043】また、STN型液晶表示素子に代表される単純マトリックス駆動においては、もともとこれらの素子のコントラスト比がTFT型に比べ低いことや、低コスト化の追求のためにブラックマトリックスは省略されたり、あるいは3原色の重ね合せにより形成されたり、着色レジストで形成されることが多い。次に、基板上に顔料等の色素と感光性樹脂とを含む着色レジストを塗布し、所定のパターン形状のフォトマスクを介して露光を行い、その後現像により未露光部分を除去して着色層パターンを形成する。露光時に、着色レジスト層に重ねて酸素遮断膜としてポリビニルアルコール層等を併用してもよい。この操作をさらに別の色で2回繰り返して3原色のカラーフィルタが形成される。

【0044】この上に、上記保護膜用組成物からなる層を前記したような成膜方法で形成する。組成物層の硬化は、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線、可視光線、電子線等の活性エネルギー線を照射することにより行われればよい。フォトマスクを通してパターンニングして照射し、未露光部分を溶剤等で除去して、パターンニング形成してもよい。

【0045】次いで、保護膜の上には電極層が形成される。電極層は、一般にはアルミニウム、クロム等の金属や、酸化インジウム錫(ITO)や酸化錫等の透明導電膜が用いられるが、これに限られない。また、電極層は、表示に対応してパターンニングされていてもよいし、共通電極として用いられる場合等ではベタ電極とされてもよい。電極層の形成方法としては、特に限るものではないが、膜厚を均一にする見地からは、蒸着法、スパッタ法等が好ましく用いられる。

【0046】なお本発明においては、必要に応じて基板の電極の上もしくは下に $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の絶縁膜、TFT、MIM、薄膜ダイオード等の能動素子、位相差膜、偏光膜、反射膜、光導電膜等が形成されていてもよい。

【0047】さらに、電極付き基板上に、液晶表示素子の場合には、必要に応じて配向膜を形成する。これはポリアミド、ポリイミド、ポリビニルアルコール等の有機樹脂膜をラビングしたものであってもよいし、 $\text{SiO}$ 等を斜め蒸着してもよいし、垂直配向剤を塗布して用いる場合もある。

【0048】さらに、液晶表示素子を製造する方法については、通常用いられる方法が採用できる。すなわち、

一対の基板のうち的一方を上記カラーフィルタ付き電極基板とし、他方を適宜パターニングされた電極基板とし、上記基板上に必要な応じて液晶配向膜を形成し、次いで、前記一対の基板を電極面側を相対向させて周辺部をシールしてその内部に液晶を封入する。これにより、鮮明度の高いカラー液晶表示体を得ることができる。

【0049】本発明のカラーフィルタ付き基板を用途の面からみれば、液晶表示素子の基板、ブラウン管との組合せ、撮像管の受光面等が挙げられる。また、本発明では特に、厚みむらの極めて少ないカラーフィルタが得られることから、基板間隔精度の要求の厳しい液晶表示素子用として好ましいものである。

#### 【0050】

##### 【実施例】例1～17

まず透明ガラス基板上にマグネトロンスパッタリング法でクロム膜を100nmの厚みに成膜した。この上にフォトリソを用い、感光性レジストでパターンを形成した後、クロム膜をエッチングして光遮蔽パターンを形成した。

【0051】次いで、赤色の感光性着色剤をコートして、この上にフォトリソを用い、感光性着色剤を感光させた後、エッチングして赤色パターンの着色層を形成した。同様にして緑色、青色の着色パターンを着色層として光遮蔽パターンの間に順次形成した。

【0052】次いで保護膜用組成物として、表1～表4記載の組成物（例1～8は実施例、例9～17は比較例）をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶かして、固形分濃度50重量%にした溶液を用意した。なお、水分量は、溶剤中にも若干の水分（概0.1wt%相当）が含まれるので、その量も含めて記載した。例9～例14の水分量はほぼ溶剤中に含まれる水分のみで、積極的に水分を添加していない例である。

【0053】ここで調合した液の白濁・濁りをポイントライトで確認し、白濁・濁りの見られたものを×、確認されなかったものを○とした。さらにポットライフを評価した。このポットライフは、調合直後及び調合してから24時間後の液の粘度を測定し、調合直後に比べて液の粘度が20%以上上昇した場合を×、10～20%上昇した場合を△、10%未満しか上昇しなかった場合を

○として評価した。

【0054】前記の着色層を形成した基板上に、これらの組成物をスピンコーターで硬化後の保護膜の膜厚が2.0μmになるように全面に塗布した。その後、高圧水銀灯を用いて2000mJ/cm<sup>2</sup>（波長365nm）の光を照射した。さらに200℃、30分という条件で加熱して完全に硬化させた。

【0055】前記の方法により製造されたカラーフィルタ付き基板について、表面粗さ計を用いて着色層上の保護膜形成前後の表面の凹凸を調べた。また、ガラスとの密着力については硬化膜を形成した基板をそれぞれ沸騰水5時間に浸漬した後、基盤目試験を行った。この試験を10回繰り返し行い、10回の試験ともすべて全く剥がれが無かったものを○、10回の試験中に1～3回の試験について剥がれがみられたものを△、10回の試験中4回以上の試験で剥がれがみられたものを×として評価した。

【0056】各評価の結果を、表1～表4に示す。なお、例17は液が濁ってしまい、粘度上昇が大きかったため、成膜できなかった。表のなかのエポキシ樹脂のうち、CNはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（分子量915、エポキシ等量210g/eq）、PNはフェノールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ等量175g/eq）、EHは脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学社製「EHPE3150」（エポキシ等量170～200g/eq））である。

【0057】また、多官能アクリレートのうち、PAはペンタエリスリトールトリアクリレート、TAはトリメチロールプロパントリアクリレート、CAはシアヌールアクリレートを示す。

【0058】さらにエポキシ硬化剤の内、MHはメチルヘキサヒドロ無水フタル酸、TMAは無水トリメリット酸である。またエポキシ硬化触媒としては、2-エチル-4-メチルイミダゾールを、増感剤としては2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを、シランカップリング剤としてはγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを、レベリング剤としてはシリコン系のものをそれぞれ用いた。

#### 【0059】

##### 【表1】

	例 1	例 2	例 3	例 4
エポキシ基含有樹脂 PN (wt%)	34.6	0.0	0.0	0.0
CN (wt%)	0.0	30.0	0.0	0.0
EH (wt%)	0.0	0.0	39.3	25.0
エポキシ硬化剤 MH (wt%)	10.4	15.0	0.0	0.0
TMA (wt%)	0.0	0.0	13.6	8.7
エポキシ硬化触媒 (wt%)	0.0	0.0	0.8	0.5
多官能アクリレート PA (wt%)	35.7	35.7	0.0	0.0
TA (wt%)	7.1	7.1	0.0	0.0
CA (wt%)	0.0	0.0	39.3	58.3
重合開始剤 (wt%)	7.9	7.9	0.8	1.2
シランカップリング剤 (wt%)	3.4	3.4	4.6	4.7
水 (wt%)	0.8	0.8	1.1	1.1
レベリング剤 (wt%)	0.1	0.1	0.5	0.5
平坦性	0.03	0.03	0.03	0.02
密着力	○	○	○	○
液の濁り・白濁	無	無	無	無
ポットライフ	○	○	○	○

【0060】

【表 2】

	例 5	例 6	例 7	例 8
エポキシ基含有樹脂 PN (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0
CN (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0
EH (wt%)	8.8	25.1	24.7	24.1
エポキシ硬化剤 MH (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0
TMA (wt%)	3.1	8.8	8.6	8.5
エポキシ硬化触媒 (wt%)	0.2	0.5	0.5	0.5
多官能アクリレート PA (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0
TA (wt%)	80.0	0.0	0.0	0.0
CA (wt%)	0.0	58.6	57.6	56.2
重合開始剤 (wt%)	1.6	1.2	1.2	1.2
シランカップリング剤 (wt%)	4.7	4.7	4.6	4.5
水 (wt%)	1.1	0.6	2.3	4.5
レベリング剤 (wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5
平坦性	0.01	0.02	0.02	0.02
密着力	○	○	○	○
液の濁り・白濁	無	無	無	無
ポットライフ	○	○	○	○

【0061】

【表 3】



	例 9	例 10	例 11	例 12	例 13
エポキシ基含有樹脂 PN (wt%)	34.9	25.2	0.0	0.0	0.0
CN (wt%)	0.0	0.0	30.2	0.0	0.0
EH (wt%)	0.0	0.0	0.0	25.0	25.3
エポキシ硬化剤 MH (wt%)	10.5	20.2	15.1	0.0	0.0
TMA (wt%)	0.0	0.0	0.0	8.7	8.8
エポキシ硬化触媒 (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5
多官能アクリレート PA (wt%)	35.8	35.8	35.9	0.0	0.0
TA (wt%)	7.2	7.2	7.2	0.0	0.0
CA (wt%)	0.0	0.0	0.0	59.3	58.9
重合開始剤 (wt%)	8.0	8.0	8.0	1.2	1.2
シランカップリング剤 (wt%)	3.4	3.4	3.4	4.7	4.7
水 (wt%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
レベリング剤 (wt%)	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5
平坦性	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
密着力	△	×	×	△	△
液の濁り・白濁	無	無	無	無	無
ポットライフ	○	○	○	○	○

【0062】

【表 4】

	例 14	例 15	例 16	例 17
エポキシ基含有樹脂 PN (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0
CN (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0
EH (wt%)	9.0	25.2	23.1	22.1
エポキシ硬化剤 MH (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0
TMA (wt%)	3.2	8.9	8.0	7.7
エポキシ硬化触媒 (wt%)	0.2	0.5	0.5	0.5
多官能アクリレート PA (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0
TA (wt%)	80.7	0.0	0.0	0.0
CA (wt%)	0.0	58.8	53.9	51.6
重合開始剤 (wt%)	1.6	1.2	1.1	1.1
シランカップリング剤 (wt%)	4.7	4.7	4.3	4.1
水 (wt%)	0.1	0.2	8.6	12.4
レベリング剤 (wt%)	0.5	0.5	0.5	0.5
平坦性	0.01	0.02	0.02	—
密着力	×	×	○	—
液の濁り・白濁	無	無	無	有
ポットライフ	○	○	△	×

【0063】例 18

例 6 で製造したカラーフィルタ付き基板の上に ITO による導電膜を形成し、ストライプ状にパターンニングし、ポリイミドの配向膜をラビングで形成して、第 1 の基板を形成した。また、ガラス基板上に ITO による導電膜

を形成し、ストライプ状にパターンニングし、ポリイミドの配向膜をラビングで形成して、第 2 の基板を形成した。

【0064】この 2 枚の基板を周辺でシールして空セルを形成し、内部にネマチック液晶を封入して注入口を封

止して、STN型の液晶表示セルを形成した。このセルの両側に位相差板と偏光板とを配置して、STN型液晶表示装置を作成した。この液晶表示装置は、むらの少ないカラー表示が得られた。

【0065】

【発明の効果】本発明では、(A) 光重合性多官能(メタ)アクリレートモノマー及び/又はオリゴマー、(B) 非アクリル性エポキシ基含有樹脂、(C) シランカップリング剤及び(D) 水を含み、主成分(A) 及び

(B) の重量比率が  $(A)/(B) = 50/50 \sim 95/5$  とし、溶剤及び水を除いた組成物100重量部に対して外量で0.3～5重量部の水を添加する。これにより、平坦性が良く、密着性も良く、保護膜用組成物の液管理が容易で取扱がしやすい、保護膜用組成物が得られる。

【0066】本発明は、本発明の効果を損しない範囲内で、種々の応用が可能である。